

气相色谱法分析酒中醇、醛、酯类化合物

徐超一 王 威

(北京出入境检验检疫局 北京 100013)

摘 要 本文介绍一种用毛细管柱气相色谱法同时分析酒中 23 种常见醇、醛、酯类化合物的分析方法,该法具有快速、准确的特点,可适用于酒的质量分析和卫生检验。

关键词 气相色谱法 酒 分析

1 前言

气相色谱法分析酒中醇、醛、酯类化合物是食品工业和卫生检验常用的检验方法之一,但一般的检验这三类化合物需要分别测定。《食品卫生国家标准》中分析甲醇和高级醇是用 GDX-102 填充柱(GB/T5009.48-1996),其分离效果不太理想;总酯测定一般采用化学分析方法;醛类化合物分析在一般强极性柱上乙酸乙酯和乙缩醛不能很好分离。本文介绍一种应用毛细管色谱柱同时分离检测酒中醇、醛、酯的方法,它既可用于酒的品质质量分析,也可用于卫生监督检验以及酒的真伪鉴定,可满足不同行业对酒分析的要求。

2 实验部分

2.1 仪器 PE AutoSystem XL 气相色谱,带自动进样器。

2.2 标准溶液 配制包括 23 种酒中常见醇、醛、酯成分为标准,按分析样品中各成分的含量配制各组分浓度。表 1 是以干邑酒为参考,配制的标准中各成分含量

表 1 标准溶液组分浓度表

中文名称	含量(mg/L)	中文名称	含量(mg/L)
乙醛	90	2-甲基 1-丁醇	210
异丁醛	15	3-甲基 1-丁醇	600
甲酸乙酯	10	乳酸乙酯	120
乙酸乙酯	180	1-己醇	20
乙缩醛	17	顺 3-己烯醇	10
甲醇	210	辛酸乙酯	22
丁酸乙酯	10	糠醛	16
2-丁醇	10	癸酸乙酯	30
丙醇	170	丁二酸乙酯	15
异丁醇	250	月桂酸乙酯	15
烯丙醇	11	2-苯基乙醇	21
1-丁醇	10	四甲基二戊醇(内标)	280

2.3 分析条件

2.3.1 色谱柱 CP-WAX 57CB WCOT SILICA FUSED 50cm × 0.25mm ID 载气:氢气,线速度:40cm/s。

2.3.2 柱温 35℃保持 4min,以 5℃/min 速率升温到 220℃,保持 5min。

2.3.3 进样口 220℃。

2.3.4 检测器 FID 检测器,250℃,氢气流速 40ml/min,空气流速 400ml/min。

2.3.5 进样量 1 μ l,分流比 1:50

3 结果与讨论

3.1 分析条件的选择

3.1.1 色谱柱的选择

一般分析酒中醇、醛、酯都采用极性较高的毛细柱,通过分析比较不同厂家介绍的用于酒分析的极性柱如 HP-INNOWAX 柱、CBP-20 柱、BP-20 柱、CP-WAX57CB 柱,我们发现 CHROMPACK 公司生产的 CP-WAX 57CB FUSED SILICA WCOT 柱对酒分析有比较独特的优点。首先它能在乙酸乙酯和甲醇的峰之间分离出乙缩醛,其次 2-甲基 1-丁醇和 3-甲基 1-丁醇(异戊醇)分离效果较好。

3.1.2 载气的选择

气相色谱常用的载气有:氮气,氢气,氦气。我们比较了使用氢气和氮气做为载气,用 CP-WAX 57CB 柱,在其他分析条件不变的情况,选择载气的最佳流速,氢气的线速度为 40cm/s,氮气的线速度为 15cm/s。通过实验表明,氢气做载气的分离效果明显好于氮气。主要表现在分析速度快、灵敏度高、峰形好,实际分离效果见图 1、2。

3.1.3 分流比的确定

在分析酒时,甲醇在强极性色谱柱上分离的峰形不好,影响甲醇定量分析的准确性,因此确定一个合适的分流比是非常必要的。通过试验,我

们比较了不同分流比的分析效果,在进样量 $1\mu\text{l}$ 时,分流比为 20:1、30:1 条件下,甲醇峰形较宽,

50:1 分流比分离效果较好,具体见谱图 3、4、1。

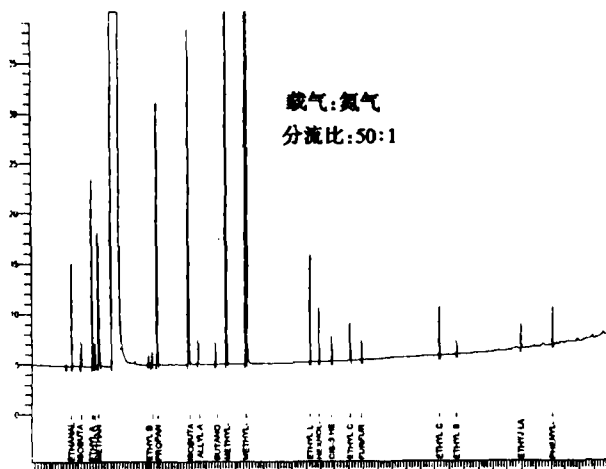


图1 氢气为载气的色谱图

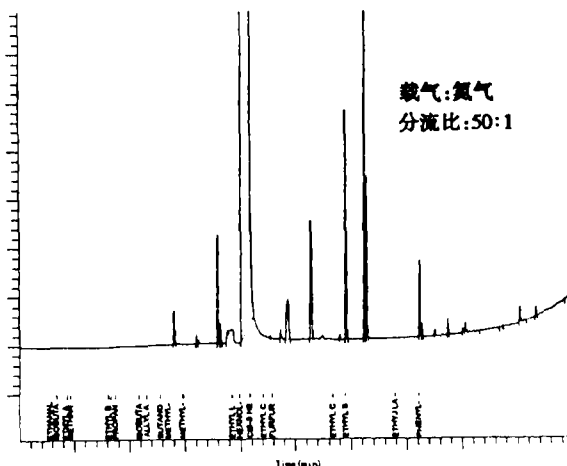


图2 氮气为载气的色谱图

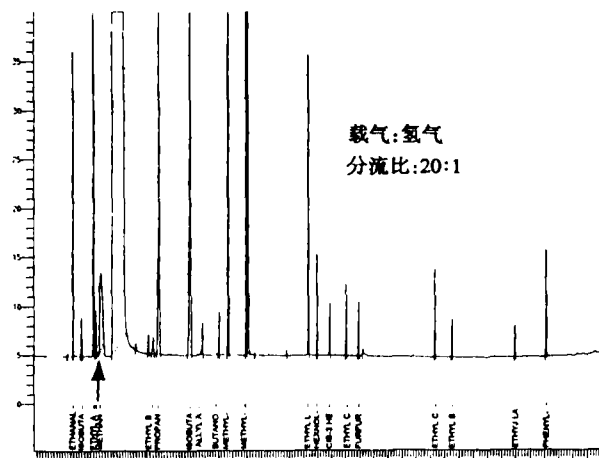


图3 20:1 分流比色谱图

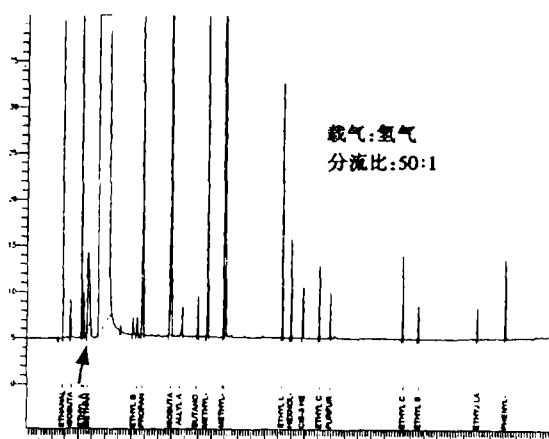


图4 30:1 分流比色谱图

3.1.4 定量方法选择

由于使用分流进样,被分析成分的沸点差别较大,出峰时间比较长,为使定量准确,我们选用四甲基二戊醇为内标。该成分不存在于一般酒中,而且出峰位于 23 种组分中部,出峰位置附近没有干扰峰出现。是较为理想的内标物。我们使用在标准溶液和测定样品中内标物含量为 280mg/L 。通过大量实验我们发现用内标法定量,高含量组分的变异系数小于 5%,低含量组分的变异系数小于 10%。

3.2 精密度试验结果

以甲醇、异丁醇、2-甲基 1-丁醇、3-甲基 1-丁醇为例,分 5 天进样。每天重复进样 3 次,共测得 15 次测定结果,统计结果见表 2:

表2 精密度测定结果表

甲醇 (210mg/L)	异丁醇 (250mg/L)	2-甲基 1-丁醇 (210mg/L)	3-甲基 1-丁醇 (600mg/L)
保留时间	测定值	保留时间	测定值
均值	4.58 212.87	10.71 248.53	14.71 205.40 14.81 597.83
RSD(%)	0.29 1.09	0.06 0.69	0.04 1.22 0.04 1.06

上表说明色谱出峰的保留时间迁移很小,这对 2-甲基 1-丁醇和 3-甲基 1-丁醇的定性很有意义;另外,通过 15 次测定,测定值的 RSD 均小于 2%。

3.3 准确性实验

将一件干邑酒用 40% 乙醇做对倍稀释,加入内标,此样为本底样品;用同一干邑酒与标液做对倍稀释,加入内标,此样为加标样品。测定结果见表 3:

表3 回收率测定结果表

中文名称	回收率(%)	中文名称	回收率(%)	中文名称	回收率(%)
乙醛	98.5	丙醇	100.5	顺-3-己烯醇	103.9
异丁醛	101.7	异丁醇	100.8	辛酸乙酯	97.5
甲酸乙酯	96.3	烯丙醇	95.9	糠醛	96.1
乙酸乙酯	99.2	1-丁醇	96.3	癸酸乙酯	104.8
乙缩醛	95.4	2-甲基-1-丁醇	99.8	丁二酸乙酯	97.1
甲醇	99.1	3-甲基-1-丁醇	101.1	月桂酸乙酯	95.5
乙酸乙酯	102.7	乳酸乙酯	98.6	2-苯基乙醇	97.4
2-丁醇	103.9	1-己醇	97.3		

由实验结果可以看出样品的加标回收率范围在 95.4% ~ 104.8% 之间,而被测成分含量较高时,回收率接近 100%,说明该实验测定结果准确,可满足测定要求。

3.4 计算方法

3.4.1 计算杂醇油时,可按检测出的各组分加和计算;但在某些有具体要求的测定时,如食品卫生中检测杂醇油时只计算异丁醇和异戊醇的总和。

3.4.2 计算总醛时,如按乙醛计,应将其其它的醛换算成乙醛含量,然后再将各组分加和计算。

3.4.3 同样在计算总酯时,如按乙酸乙酯计,应将其其它的酯换算成乙酸乙酯含量,然后再将各组分加和计算。

4 结论

通过以上实验可以看出,本方法可以同时测定酒中常见的醇、醛、酯类化合物,可满足不同行业对酒分析的要求。

参考文献

1. 食品卫生国家标准汇编(4)北京:中国标准出版社. GB/T5009.48 ~ 1996
2. 发酵产品与试验方法标准汇编 蒸馏酒. 北京:中国标准出版社. GB 1185689
3. E. Peynaud.《葡萄酒科学与工艺》北京:中国轻工业出版社. 1992,41
4. 杨树勤. 卫生统计学. 第二版. 北京:人民卫生出版社. 1986,24 ~ 40
5. 周华等. 进口名酒的气相色谱鉴定 进口酒类研究(II). 中国进口食品卫生通讯. 1994,8 ~ 9

A GC Method for Analysis of hydrin, aldehyde and ester compound in wine

Xu chaoyi Wang wei

(Beijing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau of the P. R. C. Beijing 100013)

Abstract A capillary column GC method for Simultaneous determination of hydrin, aldehyde and ester compounds, which include 23 common species, in wine was introduced. The method can be used to quality analysis and sanitary examination of wine, its advantages are quickness and accuracy.

Key words GC wine analysis

天津市中津光谱仪器技术开发部

(天津市光学仪器厂)

本部是天津市光学仪器厂设立在天津市高科技产业园区的对外窗口,主要生产经营红外、紫外分光光度计及各种药典仪器并对武进科诺电子设备公司的所有产品在华北地区进行总代理。

联系地址:天津市南开区鞍山西道346号 联系人:顾永法 刘令淦

联系电话:022-28340693、28181188、27414427、013902155261 邮编:300193

产品型号	产品名称	产品价格(元)
KDW-300SMT	扰动双波峰焊机	98000
KN-5	联合式浸焊机	7800
KN-105	全自动散带合并电阻成型机	18000
EC-300A	超声波清洗机	4800
备注:各种型号生产线如:插件线、皮带生产线、滑板总装线、总装老化线、悬挂输送线及涂装、喷粉设备		
TJ270-30	红外分光光度计	126000
WFZ-25A	紫外分光光度计	68000
WFZ-39	紫外分光光度计	29800
WX-5	便携式看谱镜(光谱仪)	9980
FW-4	压片机(15吨)	5800
YB-1A	真空恒温干燥箱	4800
YB-II	澄明度检测仪	1500
HF-8	固定液体池	1400

备注:各种红外附件及红外窗片